



PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C07C 67/48, 67/02, 69/52, C11C 3/04	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/00234 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 3. Januar 1997 (03.01.97)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/AT96/00084 (22) Internationales Anmeldedatum: 26. April 1996 (26.04.96) (30) Prioritätsdaten: A 1027/95 16. Juni 1995 (16.06.95) AT (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): SUCHER & HOLZER BAUPLANUNGS- UND HANDELSGESELLSCHAFT MBH [AT/AT]; Alberstrasse 4, A-8010 Graz (AT). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): FOIDL, Nikolaus [AT/AT]; St. Peter - Hauptstrasse 35 b, A-8042 Graz (AT). (74) Anwalt: SCHWARZ, Albin; Kopecky & Schwarz, Wipplingerstrasse 32/22, A-1010 Wien (AT).		(81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AT, AU, AZ, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, HU, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, ARIPO Patent (KE, LS, MW, SD, SZ, UG), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
(54) Title: METHOD OF PRODUCING FATTY ACID ALKYL ESTERS (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON FETTSÄUREALKYLESTERN (57) Abstract <p>The invention concerns a method of producing fatty acid alkyl esters by transesterification of triglycerides with an alcohol in the presence of a basic catalyst and is characterised by a combination of the following steps: (1) the triglyceride is mixed with the alcohol and catalyst and converted to form two fluid phases, namely, a crude ester phase and a glycerin phase; (2) the two fluid phases are separated; (3) the crude ester phase is divided into two portions (A) and (B); (4) portion (A) is purified, producing substantially pure fatty acid alkyl ester; (5) portion (B) is mixed with more triglyceride for transesterification, more alcohol and more catalyst and converted to form two further fluid phases, namely, a crude ester phase and a glycerin phase; steps (2) - (5) are then repeated.</p> (57) Zusammenfassung <p>Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Fettsäurealkylestern durch Umesterung von Triglyceriden mit einem Alkohol in Gegenwart eines basischen Katalysators und ist gekennzeichnet durch die Kombination der folgenden Schritte, daß (1) das Triglycerid mit dem Alkohol und dem Katalysator gemischt und unter Bildung von zwei flüssigen Phasen, einer Rohesterphase und einer Glycerinphase, umgesetzt wird; (2) die beiden flüssigen Phasen voneinander getrennt werden; (3) die Rohesterphase in zwei Teile (A) und (B) geteilt wird; (4) der Teil (A) der Rohesterphase gereinigt wird, wodurch im wesentlichen reiner Fettsäurealkylester erhalten wird; (5) der Teil (B) mit weiterem, umzuestemdem Triglycerid, weiterem Alkohol und weiterem Katalysator gemischt und unter Bildung von zwei weiteren flüssigen Phasen, einer weiteren Rohesterphase und einer weiteren Glycerinphase, umgesetzt wird; wonach die Schritte (2) bis (5) wiederholt werden.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LU	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LV	Lettland	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	MC	Monaco	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MD	Republik Moldau	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MG	Madagaskar	UA	Ukraine
EE	Estland	ML	Mali	UG	Uganda
ES	Spanien	MN	Mongolei	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MR	Mauretanien	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MW	Malawi	VN	Vietnam
GA	Gabon				

Verfahren zur Herstellung von Fettsäurealkylestern

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Fettsäurealkylestern durch Umesterung von Triglyceriden mit einem Alkohol in Gegenwart eines basischen Katalysators.

Unter Umesterung ist die Umsetzung von Triglyceriden, d.h. pflanzlichen und tierischen Fetten und Ölen, mit Alkoholen, wie Methanol, Ethanol, Butanol und Isopropanol, insbesondere Methanol und Ethanol, zu verstehen, wobei die Monoester der Fettsäuren sowie Glycerin entstehen. Fettsäuremethylester gewinnen als Dieseleratzkraftstoff immer mehr an Bedeutung.

Die Umesterung beginnt mit einem Zweiphasensystem aus Triglycerid und Alkohol, welcher den Katalysator enthält, wobei aber mit zunehmendem Reaktionsfortschritt und Bildung von Ester eine homogene Phase entsteht, welche durch Bildung und Ausscheidung von Glycerin wiederum zweiphasig wird (Rohesterphase und Glycerinphase).

Aus der AT-B 394 374 ist ein derartiges Verfahren bekannt. Gemäß diesem Verfahren wird ein Überschuß des eingesetzten Alkohols von 1,10 bis 1,80 Mol je Mol mit Glycerin veresterter Fettsäure eingesetzt. Aus der AT-B 388 743 ist ein Verfahren zur Herstellung eines Fettsäuregemisches aus Abfallfetten bzw. Ölen und die Verwendung dieses Gemisches als Kraft- bzw. Brennstoff bekannt.

Auch die AT-B 397 966 beschreibt die Herstellung von Fettsäureestern niederer einwertiger Alkohole durch Umesterung von beispielsweise Rapsöl. Gemäß diesem Verfahren wird die Umesterung in Gegenwart eines festen basischen Katalysators bei einem Katalysatorüberschuß von höchstens 1,6 Mol je Mol als Glycerid gebundener Fettsäure durchgeführt.

Aus der AT-B 397 510 ist ein zwei- bzw. mehrstufiges Umesterungsverfahren bekannt.

Als Katalysatoren für die Umesterung werden üblicherweise basische Katalysatoren, z.B. Alkalihydroxide, Metallhydride, -alkoholate, -carbonate oder -acetate, und saure Katalysatoren, z.B. Mineralsäuren, verwendet. Die am häufigsten verwendeten Katalysatoren sind Natrium- und Kaliumhydroxid sowie Natriummethylat, welche in Alkohol gelöst z.B. einem Pflanzenöl zugemischt werden. Ein derartiges Verfahren ist aus der AT-B 386 222 bekannt.

Bisherige Umesterungsverfahren, die bei Raumtemperatur durchgeführt werden, benötigen mindestens 2 Umesterungsstufen, um die Ausbeute an Ester auf über 90% zu steigern. Bei einem Alkoholeinsatz von 130-150% der stöchiometrisch notwendigen Menge und eines Baseneinsatzes von 1,2-1,5 Gewichtsprozent des eingesetzten Triglycerids wird in der ersten Umesterungsstufe eine Ausbeute von 80-90% erreicht. Nach Abtrennen der Glycerinphase wird in einer zweiten Umesterungsstufe nachverestert, wobei die Ausbeute auf 99-99,3% gesteigert wird. Bei diesem vorbekannten Verfahren wird die gesamte Alkohol/Katalysatormenge im Verhältnis 75:25 auf beide Stufen aufgeteilt, sodaß jeweils ein relativ hoher Überschuß vorliegt.

Die Erfindung stellt sich die Aufgabe, ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von Fettsäurealkylestern durch Umesterung von Triglyceriden zur Verfügung zu stellen, bei welchem die Alkohol- und Katalysatormenge weiter herabgesetzt ist.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Fettsäurealkylestern durch Umesterung von Triglyceriden mit einem Alkohol in Gegenwart eines oder mehrerer basischer Katalysatoren, ist gekennzeichnet durch die Kombination der folgenden Schritte, daß

- (1) das Triglycerid mit dem Alkohol und dem (den) Katalysator(en) gemischt und unter Bildung von zwei flüssigen Phasen, einer Rohesterphase und einer Glycerinphase, umgesetzt wird;
- (2) die beiden flüssigen Phasen voneinander getrennt werden;

- (3) die Rohesterphase in zwei Teile (A) und (B) geteilt wird;
- (4) der Teil (A) der Rohesterphase gereinigt wird, wodurch im wesentlichen reiner Fettsäurealkylester erhalten wird;
- (5) der Teil (B) mit weiterem, umzuesterndem Triglycerid, weiterem Alkohol und weiterem(n) Katalysator(en) gemischt und unter Bildung von zwei weiteren flüssigen Phasen, einer weiteren Rohesterphase und einer weiteren Glycerinphase, umgesetzt wird;

wonach die Schritte (2) bis (5) wiederholt werden.

Im erfindungsgemäßen Verfahren kann auch ein Gemisch von Katalysatoren eingesetzt werden.

Eine bevorzugte Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß die Rohesterphase im Schritt (3) im Verhältnis zwischen 1:1 und 1:99, insbesondere zwischen 1:3 und 1:99, in Teil (A) und Teil (B) geteilt wird.

Die Reinigung der Rohesterphase wird am besten durch Waschen mit Wasser, insbesondere heißem Wasser, vorgenommen.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann kontinuierlich durchgeführt werden.

Als Alkohol für die erfindungsgemäße Umesterung eignen sich Methanol oder Ethanol besonders gut.

Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich ferner dadurch aus, daß es unter Normalbedingungen, also bei Raumtemperatur und Normaldruck, ausgeführt werden kann.

Als Triglyceride können im erfindungsgemäßen Verfahren Fette und Öle pflanzlichen und tierischen Ursprungs verwendet werden.

Beispielhaft werden genannt: Maiskeimöl, Baumwollsamensöl, Sojaöl, Sonnenblumenöl, Rapsöl, Erdnußöl, Kokos- und andere Palmöle, Leinsaatöl, Talgbaumöl, Rhizinusöl, Fischöl, Waltran, Talg,

Schweienfett, Öle von Meeres- und Landtieren, Öle von Bakterien, Algen sowie pflanzliche Lipide.

Es hat sich gezeigt, daß das erfindungsgemäße Verfahren eine weitere Verringerung des Alkohol- und Katalysatorbedarfes gestattet, wobei der Umsetzungsgrad über 99% beträgt.

Durch die Kreislaufführung des Teils (B) der Rohesterphase wird der in dieser Phase enthaltene Alkohol- und Katalysatoranteil rückgeführt, sodaß durch diese Anreicherung der Bedarf an weiterem Alkohol und Katalysator gesenkt werden kann. Dies hat den Vorteil, daß beim Anfahren des erfindungsgemäßen Verfahrens die Gesamtalkoholmenge auf etwa 125% der stöchiometrisch notwendigen Menge gesenkt werden kann. Die Katalysatormenge kann auf 1,1% der Triglyceridmenge gesenkt werden.

Es hat sich ferner gezeigt, daß die erforderliche Alkoholmenge sogar so weit gesenkt werden kann, daß keine Alkoholrückgewinnung aus der Rohesterphase notwendig ist.

Die erfindungsgemäße Verfahrensführung kann auf dynamische Regelung bzw. auf Mengenmessungen in jeder Phase, sowie auf Füllvolumensmessung verzichten. Bei kontinuierlicher Fahrweise werden die vier Verfahrensparameter, d.h. Zuführung von Triglycerid, Alkohol/Katalysator-Gemisch und Teil (B) der Rohesterphase, sowie Austrag von Teil (A) der Rohesterphase, fix eingestellt, sodaß das erfindungsgemäße Verfahren ohne weitere Überwachung laufen kann.

Die Optimierung des erfindungsgemäßen Verfahrens kann einfach über die Einstellung des Verhältnisses von Teil (A) zu Teil (B) der Rohesterphase vorgenommen werden. Der Bedarf an Regel- und Meßtechnik wird praktisch auf Null reduziert.

Die vorliegende Erfindung wird nachfolgend in einer bevorzugten Ausführungsform noch näher beschrieben, wobei im Beispiel A die

Herstellung der Startcharge gemäß der bekannten zweistufigen Umesterung beschrieben wird und im Beispiel B das erfindungsgemäße Verfahren beschrieben wird.

Beispiel A

Ein mit einer Röhreinrichtung ausgestatteter Umesterungsreaktor wurde mit 1.000 kg pflanzliches Öl (filtriert; Feuchtigkeitsgehalt: < 0,1 Gew.-%) beschickt. Anschließend wurde unter Rühren eine Mischung von 120 kg Methanol und 10,5 kg KOH zugegeben und nach Ende der Zugabe noch 30 Minuten gerührt.

Danach wurde das Reaktionsgemisch in einen Absetzbehälter gepumpt, um die Phasen ausbilden zu lassen. Nach Ausbildung der Phasen wurde die Glycerinphase abgetrennt und die verbleibende Phase, welche ein Gemisch von Öl und Ester war, in den Reaktor zurückgepumpt, wo sie noch einmal mit einer Mischung von 40 kg Methanol und 3,5 kg KOH zur Umsetzung gebracht wurde.

Anschließend wurde das Reaktionsgemisch neuerlich in den Absetzbehälter gepumpt und die Phasen ausbilden gelassen. Die Esterphase wurde nach Abtrennen der Glycerinphase mit Wasser bis zum Neutralpunkt gewaschen und wies einen Estergehalt von 99,4 Gew.-% auf.

Beispiel B

Es wurde eine erste Mischung aus Methanol und KOH bereitet, mit Ester, der im Beispiel A erhalten wurde, im Gewichtsverhältnis 1 : 9 (Methanol/KOH + Triglycerid : Ester) vermischt und dem Umesterungsreaktor zugeführt. Die Umesterung wurde bei Umgebungstemperatur in einer Zeit von etwa 25 Minuten vorgenommen.

Nach der Umesterung wurde das gebildete Phasengemisch dem Reaktor entnommen und in einer Zentrifuge in Glycerinphase und Esterphase getrennt.

10 Gew.-% der erhaltenen Esterphase wurden als Teil (A) in einen Behälter gegeben, und nach einer Ruhezeit von etwa 2,5 Stunden wurde der dekantierte Übrestand mit heißem Wasser gewaschen, um Katalysator-, Methanol-, Seifen- Glycerinreste zu entfernen. Die sich noch durch Schwerkraft abgetrennte Glycerinphase wurde unten abgezogen. Danach wurde das Waschwasser durch Zentrifugieren abgetrennt. Der erhaltene Ester war gebrauchsfertig und brauchte nicht weiter gereinigt zu werden.

Die verbleibenden 90% der erhaltenen Esterphase wurden als Teil (B) für eine nächste Umesterung verwendet und mit einer zweiten Mischung aus Methanol und KOH im Gewichtsverhältnis 1 : 9 (Methanol/KOH + Triglycerid : Ester) vermischt und dem Umesterungsreaktor zugeführt. Die weitere Vorgangsweise war wie oben bereits beschrieben.

Gemäß der oben beschriebenen Ausführungsform wurden somit jeweils 10 Gew.-% der erhaltenen Esterphase aus dem Verfahren ausgeschleust und 90 Gew.-% der erhaltenen Esterphase für die nächste Umesterung rückgeführt. Gleich gute Ergebnisse können erhalten werden, wenn zwischen 1 und 25 Gew.-% Esterphase rückgeführt werden, wenn zwischen 99 und 75 Gew.-% Esterphase rückgeführt werden.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von Fettsäurealkylestern durch Umesterung von Triglyceriden mit einem Alkohol in Gegenwart eines oder mehrerer basischer Katalysatoren, gekennzeichnet durch die Kombination der folgenden Schritte, daß
 - (1) das Triglycerid mit dem Alkohol und dem (den) Katalysator(en) gemischt und unter Bildung von zwei flüssigen Phasen, einer Rohesterphase und einer Glycerinphase, umgesetzt wird;
 - (2) die beiden flüssigen Phasen voneinander getrennt werden;
 - (3) die Rohesterphase in zwei Teile (A) und (B) geteilt wird;
 - (4) der Teil (A) der Rohesterphase gereinigt wird, wodurch im wesentlichen reiner Fettsäurealkylester erhalten wird;
 - (5) der Teil (B) mit weiterem, umzuesterndem Triglycerid, weiterem Alkohol und weiterem(n) Katalysator(en) gemischt und unter Bildung von zwei weiteren flüssigen Phasen, einer weiteren Rohesterphase und einer weiteren Glycerinphase, umgesetzt wird;wonach die Schritte (2) bis (5) wiederholt werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Rohesterphase im Schritt (3) im Verhältnis zwischen 1:1 und 1:99 in Teil (A) und Teil (B) geteilt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Teilung im Verhältnis zwischen 1:3 und 1:99 in Teil (A) und Teil (B) erfolgt.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Reinigung der Rohesterphase durch Waschen mit Wasser vorgenommen wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß es kontinuierlich durchgeführt wird.
6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Alkohol für die Umesterung Methanol oder Ethanol eingesetzt werden.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß es bei Raumtemperatur durchgeführt wird.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß ein Katalysator oder ein Gemisch von Katalysatoren eingesetzt werden.